

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-47969

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 4 D 3/00	3 2 0		B 2 4 D 3/00	3 2 0 A
	3 3 0			3 3 0 D
3/32			3/32	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-204910

(22) 出願日 平成7年(1995)8月10日

(71) 出願人 000236687

不二越機械工業株式会社
長野県長野市松代町清野1650番地

(71) 出願人 591126770

中川 威雄
神奈川県川崎市中原区市の坪223-4-416

(72) 発明者 野口 裕之

千葉県千葉市稲毛区弥生町1-170-2-306

(72) 発明者 中川 威雄

神奈川県川崎市中原区市ノ坪223-4-416

(74) 代理人 弁理士 綿貫 隆夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微粉シリカ砥石およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 クラックの発生を極力防止でき、かつ砥粒の自生作用を活発に発現させつつ、加工生成物の逃げ場を増やし目づまりを未然に防ぐ、高い空孔率をもった超微粉シリカ砥石を提供する。

【構成】 フェノール樹脂によりコーティングされた超微粉シリカがプレス成形されて空孔率0~80%に形成されたことを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂によりコーティングされた超微粉シリカがプレス成形されて空孔率0～80％に形成されたことを特徴とする超微粉シリカ砥石。

【請求項2】 超微粉シリカに対するフェノール樹脂の割合が1～99 vol％であることを特徴とする請求項1記載の超微粉シリカ砥石。

【請求項3】 ビッカース硬さが1～40 Hvであることを特徴とする請求項1または2記載の超微粉シリカ砥石。

【請求項4】 集中度が50～300であることを特徴とする請求項1、2または3記載の超微粉シリカ砥石。

【請求項5】 熱硬化性のフェノール樹脂を揮発性の溶媒に溶解した液中に超微粉シリカを加えてスラリー状にし、攪拌して均一に混合する工程と、該混合液体から揮発性成分を飛ばして乾燥させる工程と、乾燥物を粉碎して、超微粉シリカがフェノール樹脂によりコーティングされた粉末状の成形材料を形成する工程と、真空状にした容器内で前記成形材料を金型により所要形状にプレス成形する工程と、得られた成形体を焼成してフェノール樹脂を硬化させる工程とを具備することを特徴とする超微粉シリカ砥石の製造方法。

【請求項6】 金型から成形体を取り出す際に成形体と与圧をかけながら取り出すことを特徴とする請求項5記載の超微粉シリカ砥石の製造方法。

【請求項7】 前記成形材料をプレス成形する際の成形圧力が10～6000 kqf/cm²であることを特徴とする請求項5または6記載の超微粉シリカ砥石の製造方法。

【請求項8】 超微粉シリカに対する熱硬化性のフェノール樹脂の割合が1～99 vol％であることを特徴とする請求項5、6または7記載の超微粉シリカ砥石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は超微粉シリカ砥石およびその製造方法に関する。

【0002】

【背景技術】半導体ウェハは高度の鏡面仕上げ精度が要求される。ナノメートルオーダーの仕上げ面粗さを得るためには、微細な砥粒からなる砥石を用いて研削を行うことが有効な手段である。これを実現するために微細砥粒をフェノール樹脂などの樹脂バインダーで固定した砥石の開発が行われているが、砥粒径が数10 nmの超微粉（超微粒子粉末）を用いた砥石の製作はまだまだ問題点が多く実現していない。

【0003】超微粉の砥粒を用いた砥石が実現しない理由としては以下の原因があげられる。

①超微粒子粉末が有する特徴の1つである粒子の凝集・集塊のため、バインダーと十分に、また均一に混合・混練ができない。

②比表面積もしくは見掛け比重（ g/l ）が大きいため、砥石の成形中に入った空気が成形完了後に取り出す際、膨張してクラックが発生しやすい。

③また仮に成形できたとしても、微細なクラックあるいは欠陥が内在するために加工時に、粒子が凝集・集塊している部分からクラックが発生しやすい。

④さらに上記の問題が解決できたとしても、砥粒の密度が高いために砥石が目づまりして長時間の加工ができない。

10 この目づまりを解決する方法として連続ドレッシングなどによる強制発刃法もあるが、あらかじめ砥粒が自生発刃するように砥石を製作できればより効果的である。

【0004】そこで本発明の目的とするところは、クラックの発生を極力防止でき、かつ砥粒の自生作用を活発に発現させつつ、加工生成物の逃げ場を増やし目づまりを未然に防ぐ、高い空孔率をもった超微粉シリカ砥石およびその効果的な製造方法を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するため次の構成を備える。すなわち、本発明に係る超微粉シリカ砥石は、フェノール樹脂によりコーティングされた超微粉シリカがプレス成形されて空孔率0～80％に形成されたことを特徴としている。超微粉シリカに対するフェノール樹脂の割合が1～99 vol％にすると好適である。砥石のビッカース硬さは1～50 Hvであると好適である。また集中度は50～300であると好適である。本発明に係る超微粉シリカ砥石の製造方法では、熱硬化性のフェノール樹脂を揮発性の溶媒に溶解した液中に超微粉シリカを加えてスラリー状にし、攪拌して均一に混合する工程と、該混合液体から揮発性成分を飛ばして乾燥させる工程と、乾燥物を粉碎して、超微粉シリカがフェノール樹脂によりコーティングされた粉末状の成形材料を形成する工程と、真空状にした容器内で前記成形材料を金型により所要形状にプレス成形する工程と、得られた成形体を焼成してフェノール樹脂を硬化させる工程とを具備することを特徴としている。金型から成形体を取り出す際に成形体と与圧をかけながら取り出すようにすると成形体にクラックが発生せず、好適である。前記成形材料をプレス成形する際の成形圧力を50～6000 kqf/cm²に設定すると好適である。超微粉シリカに対する熱硬化性のフェノール樹脂の割合を1～99 vol％にすると好適である。

【0006】

【作用】本発明に係る超微粉シリカ砥石では、超微粉シリカを熱硬化性フェノール樹脂をバインダーとして空孔率0～80％に成形することによって、シリコンウェハ等の被研削材を目づまりすることなく高精度に鏡面研削することができる。フェノール樹脂の超微粉シリカに対する混合割合を5～15 vol％にすると、メカノケミカル
50 ポリッシング後の反応したシリカ砥粒を脱落させる点で好

都合となる。また、ビッカース硬度を1~10HVにすると、ソフトタッチな研削が行え、また被加工材が反っている場合に、形状にならった研削が行える点で好都合である。集中度は、50~150程度にすることによって、チップポケットが形成でき、目詰まりを防ぐ点で好都合である。また本発明方法では、成形材料を真空容器中で金型によりプレス成形することによって、クラックや割れを発生させることなく所要形状の砥石に成形できる。特に、金型から成形体を取り出す際、成形体と与圧をかけながら取り出すようにすることでクラックの発生を可及的に少なくできる。

【0007】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を添付図面に基づいて詳細に説明する。本実施例で用いた超微粉（超微粒子粉末）シリカは、気相法、特に火炎加水分解法により生成されたものであり、現在工業規格に基づいて製造されているシリカ（SiO₂）の中では最も小さい粒子径をもつ高純度の無水シリカ（アエロジル：日本アエロジル株式会社製）のものである。表1は用いた砥粒の種類と仕様を示す。粒径40nm（No.0X50）、16nm（No.130）、7nm（No.380）という粒径40nm以下の極めて微細な粒子であることがわかる。これら粒子はほぼ球形の1次粒子がふわふわした編目構造を形成し、実際には単独粒子状態では存在しない。ただし、粒径40nmの場合は例外で、独立した球形の1次粒子がはっきりと見える。

【0008】一方バインダは、以下の理由で熱硬化性フェノール樹脂を選定した。

①加工途中、水（研削液）に溶けて砥石の形状が崩れない。

②砥粒とバインダを混合し成形した後、熱を加えて硬化できる。

表2は用いたバインダであるPR-50696熱硬化性フェノール樹脂（住友デュレス株式会社製）の仕様を示す。揮発成分が51.7vol%、165℃で63秒経過後ゲル化する液体状態のものである。

【0009】超微粉シリカ砥石の製作ができなかった原因の中で、粒子の凝集・集塊などによるバインダとの不均一な混合を解決しなければならない。そこで、凝集している粒子にできる限り分散性を与えた液体状態で混合することに着目した。すなわち、図1に示すように、熱硬化性のフェノール樹脂（各18g（13.8vol%）、40g（26.2vol%）、80g（41.5vol%）、124g（52.4vol%）、207g（64.7vol%））を大量の揮発性溶媒（例えばエチルアルコール）（1200g）で溶かしたうえ超微粉シリカ粉末100gを加え、スラリー状にした。その後スクレーパーで約10分間攪拌してバインダとシリカ粒子が均一になるように混合した。その際、異物などが混入しないように十分注意した。

【0010】その後、超微粉シリカ、フェノール樹脂、

エチルアルコールの混合液体状態から揮発成分を飛ばして無くすため、真空乾燥機により50℃、2時間程度乾燥させた。乾燥された混合粉末は、ふわふわした混合前のシリカ粉末とは全く異なり、かさかさとした状態で軽く固まっている。これを乳鉢の中で粉碎して粉末状にした。フェノール樹脂はシリカ粒子の周囲にはほぼ均一にコーティングされた状態となっている。このようにして成形材料を調整できた。

【0011】図2は成形装置10の概要を示す。12は本体容器であり、内部状態が外部から見えるように透明なアクリル樹脂等で形成すると好適である。本体容器12下面側は底板14により取り外し自在に密閉される。16はOリングである。また18はプレス装置のロッド20により押圧されて本体容器12内を移動可能な可動盤である。可動盤18はロッド20下端に固定してもよい。19はOリングである。21は超硬合金からなる金型であり、ダイス22、下パンチ28、上パンチ30を有する。ダイス22には上下方向に貫通する貫通孔24が形成され、底板14上に配置されたスプリング26上にバランスをとって載置可能になっている。下パンチ28は底板14上に配置され、上部が貫通孔24に下方から摺入している。上パンチ30は下部が貫通孔24に上方から嵌入する。上パンチ30は可動盤18下面に固定しておいてもよい。下パンチ28上端面と上パンチ30下端面との間にキャビティ32が形成される。

【0012】底板14には本体容器12と外部とを連通する吸引孔34が設けられており、該吸引孔34にはホースを介して図示しない真空ポンプが接続されて、本体容器12内の空気を排除することにより本体容器12内を真空状態にできる。上パンチ30は成形品をダイス22から突き出すためにダイス22の高さよりも長い寸法に形成されている。図3は与圧装置36を示す。この与圧装置36は、成形後、本体容器12から取り出され、上パンチ30が下側にくるようにして適宜な台上に載置された金型21のダイス22上面側に当接する複数本の押圧ロッド38と、押圧ロッド38上端側を連結する押圧板40と、押圧板40下面と下パンチ28との間に配置される与圧スプリング42を有する。44はショックアブソーバである。

【0013】上記成形装置10を用いて次のように砥石の成形を行うことができる。まず成形装置10において、可動盤18と上パンチ30とは成形装置から外されている。上記のようにしてバインダと超微粉シリカとが混合され、粉末状に調整された成形材料を、開放されたキャビティ32内に所定量入れる。次に上パンチ30を貫通孔24に挿入した後、できる限り上パンチ30の上面に近い位置まで可動盤18を移動して本体容器12を密閉する。その後真空ポンプで引いて本体容器12内を真空状態とし、次いでプレス装置により可動盤18、上パンチ30を介して成形材料を加圧し、成形する。成形

材料中の空気は真空ポンプにより吸引されているから成形材料中に空気が巻き込まれることなく成形される。

【0014】成形完了後、金型21を本体容器12内から取り出す。取り出した金型21は上パンチ30が下にくるように適宜な台上に載置し、図3に示すように、与圧装置36をセットする。押圧板40に適宜な加圧装置により荷重を加え、押圧板40を押す。これにより押圧ロッド38を介してダイス22が下方に押され、成形体46は上パンチ30により突き出されてくる。その際成形体46には与圧スプリング42により圧力が加わる。すなわち与圧をかけながら成形体46をダイス22から取り出すのである。このように与圧をかけながら取り出すことにより、欠けのない良好な成形品が得られた。なお、与圧をかけないで成形体46を上パンチ30により突き出すと、成形体46が貫通孔24から抜け出るときに貫通孔24から抜け出る側が急に圧力フリー状態となることから、成形体46に割れ、欠けなどが生じた。得られた成形体46を真空乾燥器を用い180℃、約1時間焼成してフェノール樹脂を硬化させて砥石を得た。

【0015】上記成形装置10で真空中に引きながら、500kgf/cm²で加圧成形した場合の各成形体の密度の差異を図4に示す。混合粉末の真比重は、超微細シリカ粉末にフェノール樹脂を加える割合により表3に示すように、もとのシリカ粉末のみの真比重とは異なる値を有する。空孔率は次式により計算される。

(1) シリカ粉末のみの空孔率 = (シリカ粉末の真比重 - 成形体の密度) / シリカ粉末の真比重

(2) 混合シリカ粉末の空孔率 = (混合シリカ粉末の真比重 - 成形体の密度) / 混合シリカ粉末の真比重

上記の式に基づいて計算した混合シリカ粉末の空孔率を図5に示した。

【0016】図4、図5から以下のことが確認、もしくは推測される。

①混合シリカ粉末は、混合前の粉末と比べてややバラツキはあるが、全体的に密度および空孔率ともに低い傾向を示す。これはバインダとして用いたフェノール樹脂の真比重が1g/cm³程度で、比較的低いためであると思われる。

②空孔率の算出については混合前のシリカ粉末の場合、真比重が2.2g/cm³であったが、フェノール樹脂の体積割合が多くなるほど、混合シリカ粉末の真比重は低くなり、フェノール樹脂の体積割合が41.5vol %の場合には1.79g/cm³まで下がる。

③しかし混合前のシリカ粉末は、嵩比重が約60g/lという非常にふわふわとした状態となっているため、フェノール樹脂の体積割合が増加することによって混合シリカ粉末の嵩比重は高くなると考えられる。また、結合度も高くなり、成形体の密度が高くなると予測される。

④粒径が大きくなるほど比表面積が小さくなるため密度は高くなるが、粒径がより小さい7nm、16nmの場

合は、各者とも大差はなかった。しかし、比較的粒径が大きい40nmの場合、密度が1g/cm³程度まで高くなかった。

⑤混合シリカ粉末の空孔率は、成形体の密度特性とは反対の傾向を有する。すなわち、フェノール樹脂の体積割合が増加するほど、粒径が大きくなるほど、空孔率は低くなるが、全体的に50vol %前後を維持している。

【0017】次に、図6は、粒径40nmの超微細シリカ粉末No.0X50に各割合でフェノール樹脂をコーティングした場合の、成形圧力に対する空孔率特性を示す。バインダをコーティングしないものと比較して成形圧力の増加、バインダ量の増加に応じて空孔が少なくなっている。空孔率の分布は10~70vol %という非常に広い範囲にわたっている。図7に、砥粒の集中度と砥粒率を空孔率から換算して示す。砥石の空孔率および集中度特性より、バインダの多いものは、成形圧力に応じ空孔を少なくすることは可能であるが、その分集中度の増加割合は少ないものとなっている。バインダ量13.8vol %の場合、成形圧力が1000kgf/cm²を越える領域ではバインダをコーティングしないものより砥粒の集中度がわずかに上回っている。

【0018】図8に砥石の硬さをマイクロビッカース硬度計により、荷重200gで測定した結果を示す。砥石の硬さ、すなわち結合度は、成形圧力に応じてHv5~28の間に自由にコントロールできた。成形圧力が500kgf/cm²の低い場合では、バインダ量が30vol %を越える範囲で硬さが逆に減少している。これらに示すように、成形体(砥石)はバインダ量および成形圧力を調整することにより所望の集中度、空孔率および結合度の砥石を製作できるという特徴をもつ。ちなみに、粒径40nmのシリカ粒子(0X50)の場合、バインダがコーティングしてあれば、真空中ではなくても通常のプレス成形法で砥石が成形できた。

【0019】次に超微粉シリカ砥石を製作し、成形条件と砥石の研削特性を調べた。砥粒は平均粒径40nmという比較的粗いNo.0X50にフェノール樹脂を加えて混合した後、成形・焼成したものを用い、砥石外径150mm、幅10mmのカップ型のものを作成し、加工前において砥石の形状精度を向上させるため、粒度#1200のダイヤモンド砥石でツルーイングを行った。超微粉シリカ砥石の鏡面研削への適用は、まずインフィード研削として粒径にほぼ制限をもたない定圧切込研削に近い方式により行った。被加工物であるシリコンウェハの鏡面状態を加工中でも確認できるよう、片面ラップ盤(ラボテスターMG773B型、株式会社マルトー製)の定盤に被削材を、ワーク軸に砥石を取り付けたあと両方とも回転させた。この際、砥石は常に被削材に一定の圧力をかけながら、左右にオシレート運動をする。被削材は直径3~6インチ生シリコンウェハを粒度#1200のダイヤモンド砥石により、機上で平面出し後、鏡面加工を施した。

【0020】シリコンウェハの鏡面研削特性として、面粗さについては非接触式表面粗さ計(WYKO:TOPO-2D WYKO社製)で、評価長さ324 μm 、波長647.7 nmにより測定を行い、研削比については3点指示マイクロメータで評価を行った。超微粉砥石による鏡面研削では、チップポケットが少なく目詰まりが生じ易い。そこでこのような目詰まりが起こらないようにするため、チップポケット数を増加させて、できる限り多孔質状態のものを適用した。図9に比較的高い空孔率である45~55vol %の範囲にある砥石により得られた仕上げ面粗さと研削比を示す。空孔率が高くなるほど仕上げ面粗さは向上するが、空孔率50vol %以上では大きな変化はなくRa1 nm程度を維持した。また空孔率50vol %前後までは研削比が1に近づくが、それ以上高くすると徐々に減少した。これは空孔率をある程度高くすることで、加工による反応生成物の除去が容易になった状態と考えられ、ほぼ同*

*一な結合度の場合、砥粒の集中度の高い方が除去能率も高く、加工面粗さも向上させる効果が生ずるものと思われる。

【0021】図10は、本実施例の超微粉シリカ砥石の結合度が鏡面研削特性に及ぼす影響を示す。比較的高い空孔率と砥粒集中度を有すると予想されるバインダの体積割合7~19vol %範囲では、結合度が低くなるほど加工面粗さと研削比が高くなった。この範囲より高い結合度のシリカ砥石を適用してみたが、硬く目詰まりが生じ、長時間の加工が困難であった。したがって本実施例の超微粉シリカ砥石は高空孔率・高集中度・低結合度の方が、シリコンウェハの鏡面研削特性がより好適なものになると言える。

【0022】

【表1】

NO.	0×50	130	380
表面積 (m^2/g)	50±15	120±20	380±30
粒子サイズ (nm)	40	16	7
見掛け比重 (g/l)	80	60	60
真比重 (g/cm^3)	2.2		

【0023】

【表2】

比重 (g/l)	1.026
粘度 (poise)	0.2
ゲル化温度時間	165℃, 63 sec
不揮発性成分 (vol%)	48.3

【0024】

【表3】

バインダー量 (vol%)	シリカ微粉末の重量 (g)	バインダー重量 (g)	混合物の真重量 (g/cm^3)
0	—	—	2.20
13.8	50	9	2.06
26.2	50	20	1.94
41.5	50	40	1.79

30

【0025】

【発明の効果】本発明に係る超微粉シリカ砥石では、超微粉シリカを熱硬化性フェノール樹脂をバインダとして空孔率0~80%、特に50~80%に成形することによって、シリコンウェハ等の被研削材を目詰まりすることなく高精度に鏡面研削することができる。フェノール樹脂の超微粉シリカに対する混合割合を1~99vol %、特に5~15vol %にすると、反応シリカ砥粒の脱落で目詰まりが防げる点で好都合となる。また、ビッカース硬度を1~40HV、特に1~10HVにすると、ソフトタッチな研削が行え、被加工材の形状にならった研削

40 が行える点で好都合である。集中度は、50~300、特に50~150程度にすることによって、チップポケットが形成でき、目詰まりを防ぐ点で好都合である。また本発明方法では、成形材料を真空容器中で金型によりプレス成形することによって、クラックや割れを発生させることなく所要形状の砥石に成形できる。特に、金型から成形体を取り出す際、成形体と与圧をかけながら取り出すようにすることでクラックの発生を可及的に少なくできる。

【図面の簡単な説明】

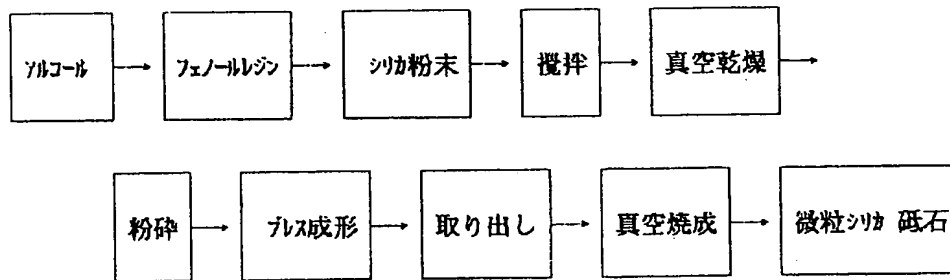
【図1】砥石の製作工程図である。

50

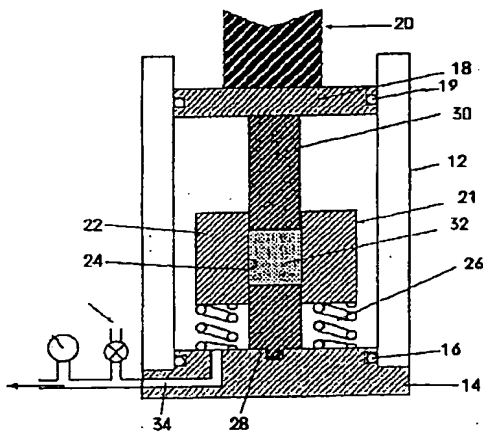
【図2】成形装置の概略を示す断面図である。
 【図3】与圧装置の概略を示す説明図である。
 【図4】500kqf/cm²で加圧成形した場合の成形体の密度を示すグラフである。
 【図5】500kqf/cm²で加圧成形した場合の成形体の空孔率を示すグラフである。
 【図6】成形圧力に対する空孔率特性を示すグラフである。
 【図7】砥粒の集中度と砥粒率を示すグラフである。
 【図8】砥石の結合度（硬さ）を示すグラフである。
 【図9】仕上げ面粗さと研削比を示すグラフである。
 【図10】砥石の結合度が鏡面研削特性に及ぼす影響を示すグラフである。
 【符号の説明】
 10 成形装置

* 12 本体容器
 14 底板
 18 可動盤
 21 金型
 22 ダイス
 24 貫通孔
 26 スプリング
 28 下パンチ
 30 上パンチ
 32 キャビティ
 36 与圧装置
 38 押圧ロッド
 40 押圧板
 42 与圧スプリング
 * 46 成形体

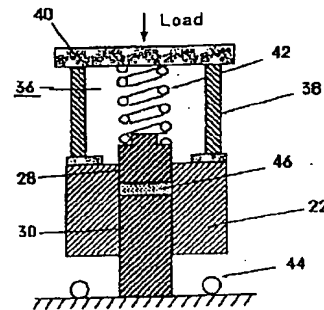
【図1】



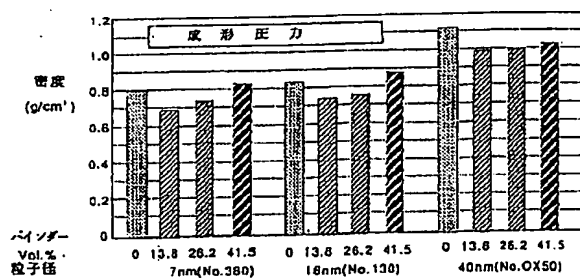
【図2】



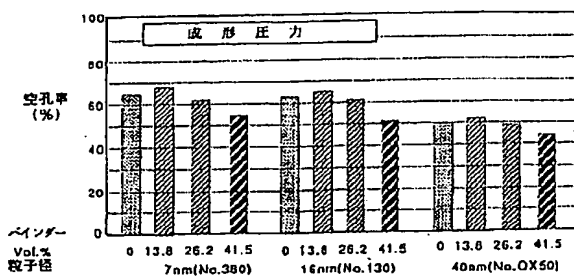
【図3】



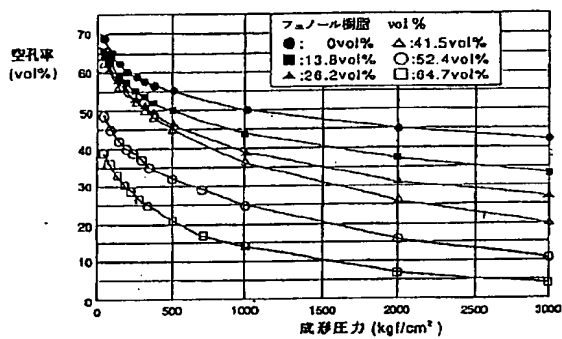
【図4】



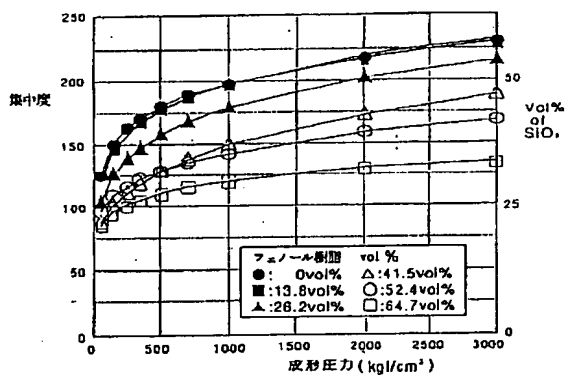
【図5】



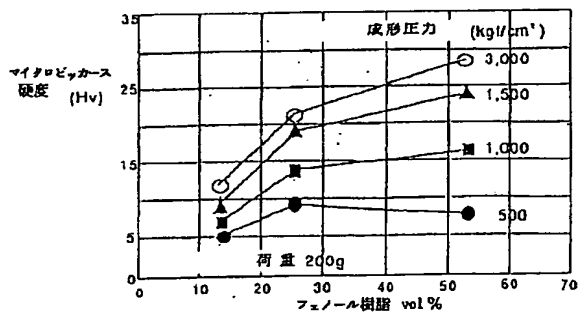
【図6】



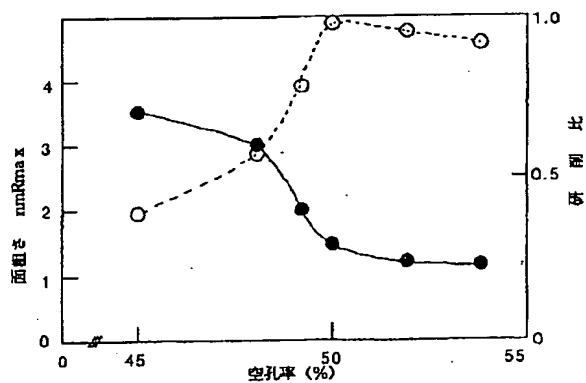
【図7】



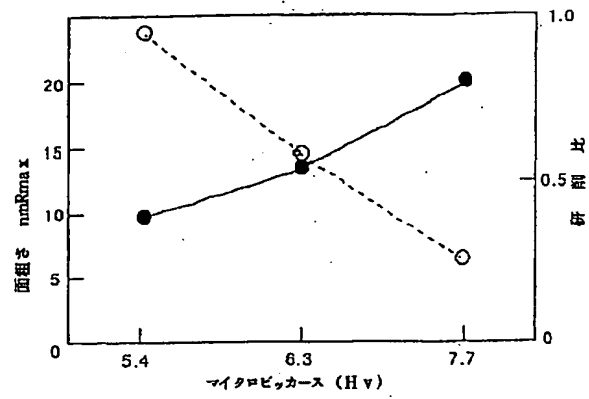
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 丁 海島

大韓民国 慶尚南道梁山郡熊上邑徳溪里

362 大勝A P T 105棟 1708号

12: Japanese Laid-open Patent Publication (A)

19: Japanese Patent Office

11: Japanese Laid-open Patent Publication No. 9-47969

43: Publication Date, February 18, 1997

54: Ultra-fine silica particle polishing stone and method of making the same

71: Applicant: Fujietsu Kikai Kogyo Co. Ltd.

57: Summary

Objective: To provide a polishing stone made of ultra-fine silica particles to prevent the formation of fine cracks, to promote self-activation effects of the polishing powder, to prevent pore plugging by providing escape path for polishing byproducts, and to provide a high porosity factor.

Construction: The feature is the formation of a porosity factor in a range of 0-80 % by press forming ultra-fine silica powder coated with a phenol resin.

[Claims]

1. An ultra-fine silica particle polishing stone featuring a porosity factor in a range of 0-80 % made by press forming silica particles coated with a phenol resin.

2. An ultra-fine silica particle polishing stone according to claim 1 featuring a ratio of silica particles to phenol resin in a range of 1-99 volume percent.

3. An ultra-fine silica particle polishing stone according to one of claim 1 or 2 featuring Vicker's hardness in a range of 1-40 Hv.

4. An ultra-fine silica particle polishing stone according to one of claim 1, 2 or 3 featuring a degree of concentration in a range of 50-300.

5. A method for making a polishing stone comprising the steps of: preparing a slurry by dissolving a thermosetting phenol resin in a volatile solvent and adding ultra-fine silica particles in the liquid and mixing uniformly; preparing a dried matter by evaporating volatile components for the mixed liquid; preparing a press feed material by pulverizing the dried matter so that ultra-fine silica particles are coated with the phenol resin; press forming the press feed material in a metal mold in a vessel maintained in a vacuum atmosphere; and sintering a formed body so as to harden the phenol resin coating.

6. An ultra-fine silica particle polishing stone according to claim 5 featuring a step of removing the formed body from the metal mold while applying a pressure on the formed body.

7. An ultra-fine silica particle polishing stone according to one of claim 5 or 6 featuring a pressure applied during the press forming process in a range of 10-600 kgf/cm².

8. An ultra-fine silica particle polishing stone according to one of claim 5, 6 or 7 featuring a ratio of ultra-fine silica particles to a thermosetting phenol resin in a range of 1-99 volume percent.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Technological Field of the Invention] This invention relates

to an ultra-fine powder silica stone and a method of making the same

[0002]

[Background Technology] Semiconductor wafers require a high degree of mirror finish on the surface. To obtain a surface finish of the order of nano-meters, it is effective to use a polishing stone comprised by ultra-fine particles. To realize such an end, polishing stones made by binding fine particles with a phenol resin are being developed, but polishing stones made of ultra-fine particles of the order of several to several tens of nano-meters are not yet a reality.

[0003] The reasons for not being able to produce polishing stones using such ultra-fine particles are as follows.

- ① One of the characteristics of ultra-fine particles is that they tend to cluster and agglomerate, and the particles are not able to be thoroughly mixed and kneaded.
- ② Because of the high surface area or apparent density (g/L), when the stones are removed from the mold, entrapped air tend to escape from the stone to produce internal hair line cracks.
- ③ Even if forming is possible, because of fine internal cracks, cracks are easily generated from those regions where the particles are clustered and agglomerated.
- ④ Even if above problems are resolved, because of the high density of the stone, pores become plugged and a lengthy fabrication process cannot be performed.

A method of eliminating pore plugging is to perform forced dressing such as continuous dressing of the stone, but

self-cleaning stones would be more effective.

[0004] Therefore, an object of this invention is to provide method of making an ultra-fine powder silica polishing stone to prevent the formation of fine cracks, to promote self-activation effects of the polishing powder, to prevent pore plugging by providing escape path for polishing byproducts, and to provide a high porosity factor.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention provides the following structure to achieve the object. That is, the ultra-fine silica particle polishing stone of this invention features a porosity factor in a range of 0-80 % made by press forming silica particles coated with a phenol resin. It is suitable for the ultra-fine silica particle polishing stone to have a ratio of silica particles to phenol resin in a range of 1-99 volume percent. It is suitable for the ultra-fine silica particle polishing stone to have Vicker's hardness in a range of 1-50 Hv. It is suitable for the ultra-fine silica particle polishing stone to have a degree of concentration in a range of 50-300. The method for making a polishing stone of this invention comprises the steps of: preparing a slurry by dissolving a thermosetting phenol resin in a volatile solvent and adding ultra-fine silica particles in the liquid and mixing uniformly; preparing a dried matter by evaporating volatile components for the mixed liquid; preparing a press feed material by pulverizing the dried matter so that ultra-fine silica particles are coated with the phenol resin; press forming the

press feed material in a metal mold in a vessel maintained in a vacuum atmosphere; and sintering a formed body so as to harden the phenol resin coating. It is suitable to remove the formed body from the metal mold while applying a pressure on the formed body. It is suitable for the ultra-fine silica particle polishing stone to have a pressure applied during the press forming process in a range of 10-600 kgf/cm². It is suitable for the ultra-fine silica particle polishing stone to have a ratio of ultra-fine silica particles to a thermosetting phenol resin in a range of 1-99 volume percent.

[0006]

[Effects] The polishing stone made of ultra-fine particles of silica uses a thermosetting phenol resin as the binder to generate a porosity factor in a range of 0-80 %, thereby enabling silicon wafers and the like to be mirror polished without causing pore plugging in the stone. When a mixing ratio of a phenol resin to ultra-fine particles of silica in a range of 5-15% is used, spent silica particles can be conveniently dropped off from the stone. When the Vicker's micro-hardness is in a range of 1-10 Hv, the stone behaves softly against the object so that, when the object is showing bowing, polishing stone is able to follow along the surface of the contour. The concentration factor is in a range of 50-150, and this range is desirable because chip pockets are formed thereby enabling to avoid pore plugging. Also, in this invention, stone can be cast into a desirable shape without creating fine cracks of breakage by vacuum press forming the stone in a metal mold.

In particular, less cracks are formed if the stone is taken out of the mold under pressure.

[0007]

[Preferred Embodiments] Preferred embodiments will be presented in the following with reference to the drawings. The ultra-fine particles of silica used in this invention are produced by vapor phase reaction, particularly, the flame hydrolysis decomposition method, which produces silica (SiO_2) of the finest particles size among the silica powder produced according to industrial standards, and is known by its trade name Aerogel: Nippon Aerogel Co. Ltd. Table 1 shows the kinds of particles used and their properties. It can be seen that the particles are very fine particles all under 40 nm, i.e., particle diameter of 40 nm (No.0×50), 16 nm (No. 130), 7 nm (No. 380). These particles form cloud-like network of clusters formed by primary particles of roughly spherical shape, and do not exist as separate entities. An exception is the case of 40 nm silica, and separate particles can be clearly identified.

[0008] The binder chosen was a phenol resin for the following reasons.

- ① The binder does not dissolve in water (polishing solution) to cause destruction of the stone form.
- ② After mixing the particles with the binder, the mixture can be thermally hardened.

Table 2 shows the properties of the phenol resin used as the binder (Sumitomo Dures Co. Ltd.). The proportion of

volatile components is 51.7 vol %, and the binder is in a liquid form and turns to a gel when heated at 165 °C for 63 seconds. [0009] One of the reasons that polishing stone could not be made using the ultra-fine particles is that binder does not mix well with the particles because of the clusters and agglomeration of particles, and this must be resolved. Therefore, the method was focused on mixing the particles in a liquid form so as to provide as much dispersion as possible to the particles. That is, as shown in Figure 1, thermosetting phenol resin samples (containing 18 g = 13.8 v/o, 40 g = 26.2 v/o, 80 g = 41.5 v/o) were dissolved in a large quantity of volatile liquid solvents such as ethyl alcohol (1200 g), and then 100 g of ultra-fine particle silica were added to make a slurry. The slurry was stirred for 10 minutes using a stirrer to mix thoroughly. Care was taken to exclude foreign substances.

[0010] After which, the mixture was heated in a vacuum at 50 °C for 2 hours to vaporize volatile components from the ethyl alcohol mixture to produce a dry product. The of the dried powdery mixture appears as a light solid matter and is quite different from the cloud-like state of the particles before mixing. This solid was ground to a powder using a mortar and pestle. In this state, phenol resin almost uniformly coats the silica powder. The feed material for stone form is thus prepared.

[0011] Figure 2 shows a schematic diagram of the forming apparatus. 12 refers to a vessel body, and a transparent

material, such as acrylic resin, is suitable to enable to observe the internal condition from outside the container. The bottom side of the vessel 12 is sealed with a detachable bottom plate 14. 16 refers to an o-ring. 18 refers to a movable disc that can be moved inside the vessel 12 by being pressed by a rod 20 of the pressing apparatus. The movable disc 18 may be attached to the bottom of the rod 20. 19 refers to an o-ring. 21 refers to a metal mold made of superalloy and the like, and has a die 22, lower punch 28, upper punch 30. A vertical through-hole 24 is formed in the die 22, which is balanced on a spring 26 disposed above the bottom plate 14. The lower punch 28 is disposed above the bottom plate 14, and its top section is inserted into the through-hole 24 from the bottom. The bottom section of the upper punch 30 is inserted into the through-hole from the top. The upper punch 30 may be attached to the bottom surface of the movable disc 18. A cavity 32 is formed between the top surface of the lower punch 28 and the bottom surface of the upper punch 30.

[0012] A suction hole 34 is provided on the bottom plate 14 for communicating the vessel 12 with the outside, and a vacuum pump, not shown, is connected to the suction hole 34 by means of a hose to evacuate the air inside the vessel 12 to create a vacuum atmosphere inside the vessel 12. The upper punch 30 is made longer so as to enable the formed product to be pushed out of the die 22. Figure 3 shows a pressurizing apparatus 36. This pressurizing apparatus 36 is removed from the vessel 12 after the forming operation, and is comprised by a plurality

of pressing rods 38 contacting the top surface of the die 22 of the metal mold 21 disposed on a suitable table in such a way that the upper punch 30 is at the bottom, a pressing plate 40 to connect the top end of the pressing rods 38, and pressurizing spring 42 disposed between the bottom surface of the pressing plate 40 and the lower punch 28. 44 refers to a shock absorber.

[0013] The forming operation may be carried out using the above pressing apparatus 10 in the following manner. In the pressing apparatus 10, the movable disc 18 and the upper punch 30 are removed from the forming apparatus. A suitable amount of the feed material produced as above, by mixing the binder with the ultra-fine particles of silica and made into a powder form, is charged into the open cavity 32. Next, after inserting the upper punch 30 into the through-hole 24, the movable disc 18 is moved as much as possible to the top surface of the upper punch 30, and the vessel 12 is sealed. The vacuum pump is used to evacuate the interior atmosphere of the vessel 12, and next, using the pressing apparatus, the feed material is pressed by way of the movable disc 18 and the upper punch 30 to form a stone form. The air inside the feed material is removed by the vacuum pump so that the stone form is made without including the air in the feed material.

[0014] After the forming process is completed, the metal mold 21 is removed from the vessel 12. The mold 21 is placed on a suitable table so that the upper punch 30 is at the bottom, and, as shown in Figure 3, pressurizing device 36 is installed.

The pressing plate 40 is pressed by using a suitable pressing device to load the pressure plate 40. By so doing, the die 22 is pressed downward through the rods 38, and the formed body 46 is pushed out by the upper punch 30. In this case the form body 46 is pressed by the pressurizing spring 42. In other words, the formed body 46 is removed from the die 22 while under the pressure. By removing the form body while applying the pressure, it is possible to produce a good form body that is not chipped. In this case, if the form body 46 is removed from the die 22 without applying pressure, when the form body 46 is passing through the through-hole 24, the side of the form body 46 that faces the free atmosphere is suddenly exposed to lesser pressure to cause the form body 46 to split and chip and the like. The extracted form body 46 is dried in a vacuum atmosphere at 180 °C for one hour to harden the phenol resin to produce a polishing stone.

[0015] Figure 4 shows the differences in the densities of products produced in a vacuum while compressing the form body 46 at 500 kgf/cm² using the forming apparatus 10. The true specific gravity of the mixed feed material is different than the silica powder itself, as shown in Table 3 showing the proportion of silica powder and phenol resin. The porosity factor is calculated according to the following relation.

(1) porosity in silica powder only = (true specific gravity of silica powder - density of formed body) / (true specific gravity of silica powder)

(2) porosity in the silicon mixture = (true specific gravity

of mixed silica powder - density of formed body).

The values of porosity of the mixed silica powder obtained from the above relations are shown in Figure 5.

[0016] From Figures 4 and 5, the following point can be confirmed or estimated.

① Mixed silica powder shows some scatter, but compared with the powder before mixing, overall density and porosity results are tending to lower values. It is thought that this is because the true specific gravity of the phenol resin used as the binder is relatively low at about 1 g/cm^3 .

② Regarding computation of porosity, silica powder before mixing has true specific gravity of 2.2 g/cm^3 , but as the volume proportion of phenol resin increases, the true density of the mixed silica becomes lower, and when the volume proportion of phenol resin is 41.5 vol %, it drops to a value of 1.79 g/cm^3 .

③ However, the silica powder before mixing is very fluffy, and its apparent density is 60 g/L , therefore, the apparent density of mixed silica powder is considered to increase as the volume proportion of phenol resin increases. Also, it is considered that because the degree of binding increases, the density of formed body increases.

④ Because the density increases as the particle size increases to lead to lower surface area, when the particles size is small as in the case of 7 and 16 nm, there is not too much difference. However, when the particle size increases relative to the others to 40 nm, the density increases as high as 1 g/cm^3 .

⑤ The porosity factor in the mixed silica powder shows an

opposite tendency to the density of the formed body. That is, as the volume proportion of phenol resin increases, and the particle size increases, the porosity factor decreases, but overall, it remains in the neighborhood of 50 vol %.

[0017] Next, Figure 6 shows a relationship between the pressing force and the porosity factor when the ultra-fine particles of silica No.0×50 of 40 nm size are coated with phenol resin in various ratios. It is seen that, compared with those without the phenol coating, the pressure on the formed body increases, and the porosity decreases significantly as the binder volume is increased. The distribution of porosity is spread over a wide range of 10~70 vol %. Figure 7 shows the results of concentration of abrading particles and particle factor obtained by converting from the porosity factor. From the porosity factor and the concentration factor of the stone, for those with high content of binder, it is possible to decrease the porosity due to pressure application, the degree of increase in the concentration factor is small. When the binder volume is 13.8 v/o, in those regions in which the forming pressure exceeds 1000 kgf/cm³, the concentration factor is slightly higher those without the binder coating.

[0018] Figure 8 shows the results of hardness measurements taken with micro Vicker's micro-hardness machine at a load of 200 g. The hardness of the stone, or the degree of binding, can be freely controlled in a range of 5~28 Hv depending of the value of the forming pressure. When the forming pressure is less than 500 kgf/cm², the hardness decreases when the binder

increases to more than 30 vol %. As shown by these results, the formed body (polishing stone) has a feature that the desired degree of concentration, porosity and binding can be obtained by adjusting the binder amount and forming pressure. For example, using silica powder of 40 nm (0×50), if the binder is applied, normal press forming can be successful in making the stone without using the vacuum.

[0019] Polishing properties of the polishing stones produced using the ultra-fine silica particles were examined. The polishing stones were made by adding relatively coarse powder No. 0×50 that contains coarse particles of 40 nm size to the phenol resin, and after the mixture was formed and sintered, polishing stones in a cup form, outer diameter of 150 mm and width of 10 mm, were produced, and before they are fabricated, they were subjected to diamond tooling, with #1200 diamond, to improve the shape of the stones. Application of the polishing stone made of ultra-fine particles of silica to mirror polishing was performed according a test method similar to infield grinding that is not limited by the particle size. To be able to confirm the mirror condition of the surface of silicon wafer, as the polishing object, during the polishing operation, a one-sided disk table (LapotesterMG773B model, Maruto Co. Ltd.) was used to mount the polishing object, and the stone was attached to the work shaft and both were rotated. In this case, the stone is constantly under a given pressure and is oscillated to left/right while polishing. The polishing object was unprocessed silicon wafer of 3~6 inch diameter and

was polished using #1200 diamond stone to produce a flat surface, which was then mirror polished.

[0020] The properties produced by silicon wafer mirror polishing were evaluated by a non-contacting type instrument (WYKO: TOPO-2D WYKO Co. Ltd.) for measuring the surface roughness using evaluation length at $324\mu\text{m}$ and wavelength at 647.7 nm , and polishing ratio was evaluated using a 3-point micrometer. Mirror polishing using the ultra-fine particles, there are not many chip pockets and the pores can be clogged easily. Therefore, to avoid creating such pore plugging, the number of chip pockets was increased so that those porous materials are adopted as much as possible. Figure 9 shows surface roughness and polishing ratio obtained by using stones having a relative high porosity factor in a range of 45-55 vol %. As the porosity factor increases, surface roughness is improved, but above the porosity factor of 50 vol %, there is not too much change, and stayed at about $R_{\text{a}} 1\text{ nm}$. Also, the polishing ratio approaches 1 up to a level of porosity factor of about 50 vol %, but any increase beyond this value brought about a gradual decrease. It is considered that this is because when the porosity factor is increased beyond a certain level, it becomes easier to remove polishing by product produced by the polishing operation, and therefore, for roughly the same binding degree, those having a higher concentration factor provides more efficient debris removal, so that there is improvement in surface roughness.

[0021] Figure 10 shows an effect of the binding factor of the

silica stone on the mirror polish properties. In the range of porosity factors between 7-19 vol % in which it is thought that factor is relatively high porosity and particle concentration factors, lesser the binding factor the rougher the surface and the higher the polishing ratio. Although polishing stones having higher binding factor than the above range were tried, but pore plugging was generated and it was not possible to use the stones for very long. Therefore, it can be said that the polishing stones of this invention shows improved polishing properties for higher porosity factors and concentration factors but lower binding degrees.

[0022]

Table 1

No.	0×50	130	380
surface area (m ² /g)	50±15	120±20	380±30
particle size (nm)	40	16	7
apparent sp.gravity (g/L)	80	60	60
true sp.gravity (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2

[0023]

Table 2

sp. gravity (g/L)	1.026
viscosity (poise)	0.2
gelling temp. time	165 °C , 63 s
non-volatiles (v/o)	48.3

[0024]

Table 3

binder volume (vol %)	weight of silica (g)	Binder weight (g)	true weight of mixture (g/cm ³)
0	-	-	2.20
13.8	50	9	2.06
26.2	50	20	1.94
41.5	50	40	1.79

[0025]

[Effects of the Invention] The polishing stone of this invention made of ultra-fine silica particles is able to produce high precision mirror polish on polishing objects such as silicon wafers without creating pore plugging, by using a phenol resin as a binder to cement silica particles so that the pore factor is in a range of 0~80 %, especially 50~80 %. By producing a mixture so that the ratio of resin to silica is in a range of 1~99 vol %, especially 5~15 vol %, the reacted silica abrading particles fall away to prevent pore plugging. The Vicker's micro-hardness is in a range of 1~40 Hv, especially 1~10 is preferable because the stone is soft so that the polishing action follows the surface contour of the polishing object. The concentration factor is in a range of 50~300, especially 50~150 so that the chip pockets will be formed and pore plugging is prevented. Also, the feed material is press formed to a desirable shape in a vacuum atmosphere to avoid generating cracks and splits. Particularly, when the formed stone is taken out of the metal mold, generation of cracks can be

prevented by applying pressure on the formed body while it is being removed from the mold.

[Simple Explanation of the Drawings]

Figure 1 is a diagram of manufacturing steps.

Figure 2 is a cross sectional view of the forming apparatus.

Figure 3 is an illustration of a pressurizing device.

Figure 4 is a graph showing the density of formed body when the pressing pressure is 500 kgf/cm².

Figure 5 is a graph showing the porosity factor of formed body when the pressing pressure is 500 kgf/cm².

Figure 6 is a graph showing the porosity factor properties vs. pressing pressure.

Figure 7 is graph showing the concentration factor and particle factor.

Figure 8 is a graph showing the binding degree (hardness) the polishing ratio.

Figure 9 is a graph showing the finish roughness and polishing ratio.

Figure 10 is a graph showing the effects of the binding degree on the mirror polishing properties.

[Explanation of Reference Numerals]

- 10 forming apparatus
- 12 vessel body
- 14 bottom plate
- 18 movable plate
- 21 metal mold
- 22 die

24 through-hole
26 spring
28 lower punch
30 upper punch
32 cavity
36 pressurizing device
38 pressing rod
40 pressure plate
42 pressurizing spring
46 formed body